

12.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 6月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-169532  
[ST. 10/C]: [JP2004-169532]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱マテリアル株式会社

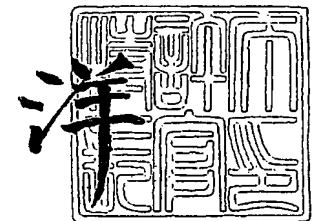
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年12月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3117654

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6350  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 1/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所那珂研究センター内  
    【氏名】 山田 雅治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所那珂研究センター内  
    【氏名】 星野 孝二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所那珂研究センター内  
    【氏名】 足立 和則  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会  
社 総合研究所那珂研究センター内  
    【氏名】 駒田 紀一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006264  
    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100076679  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 富田 和夫  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094824  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鴨井 久太郎  
    【電話番号】 03-3233-1676  
    【連絡先】 担当  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-379791  
    【出願日】 平成15年11月10日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009173  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9708620

BEST AVAILABLE COPY

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu m$ のBドーピングしたセリア粒（以下、大径セリア粒という）が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu m$ のBドーピングしたセリア粒（以下、小径セリア粒という）が独立して焼着しており、かつニッケルの含有組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する焼結体の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積％であり、固体電解質から最も離れた焼結体の最外表面のニッケル比率が $40 \sim 99$ 体積％であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用発電セル。

## 【請求項 2】

ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル含有比率の異なった複数の層からなり、このニッケル含有比率の異なった複数の層は、固体電解質と接しかつニッケル比率： $0.1 \sim 20$ 体積％の最内層および固体電解質から離れて最内層に積層されたニッケル比率： $40 \sim 99$ 体積％の最外層からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用発電セル。

## 【請求項 3】

ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル含有比率の異なった複数の層からなり、前記ニッケル配合比率の異なった複数の層は、固体電解質と接しかつニッケル比率： $0.1 \sim 20$ 体積％の最内層、固体電解質から最も離れて積層されたニッケル比率： $40 \sim 99$ 体積％の最外層および前記最内層と最外層の間に形成された1層または2層以上の中間層からなり、前記1層または2層以上の中間層は最内層から最も離れて積層された最外層に向ってはニッケル含有比率が連続的または断続的に漸増するように積層されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池用発電セル。

## 【請求項 4】

前記最内層の厚さは $0.5 \sim 5 \mu m$ の範囲内にあり、前記最外層の厚さは $10 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあいることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の固体電解質型燃料電池用発電セル。

## 【請求項 5】

前記ランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yAzO_3$ （式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $X=0.05 \sim 0.3$ ； $Y=0 \sim 0.29$ ； $Z=0.01 \sim 0.3$ ； $Y+Z=0.025 \sim 0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の固体電解質型燃料電池用発電セル。

【請求項 6】

請求項 1、2、3、4 または 5 記載の固体電解質型燃料電池用発電セルを組み込んだことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】明細書

【発明の名称】固体電解質型燃料電池用発電セル

【技術分野】

【0001】

この発明は、固体電解質としてランタンガレート系固体電解質を用いた固体電解質型燃料電池用発電セルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、固体電解質型燃料電池は、水素ガス、天然ガス、メタノール、石炭ガスなどを燃料とすることができるので、発電における石油代替エネルギー化を促進することができ、さらに廃熱を利用することができるので省資源および環境問題の観点からも注目されている。この固体電解質型燃料電池の構造は、一般に、酸化物からなる固体電解質の片面に空気極を積層し、固体電解質のもう一方の片面に燃料極を積層してなる構造を有している発電セルと、この発電セルの空気極の外側に空気極集電体を積層させ、一方、発電セルの燃料極の外側に燃料極集電体を積層させ、前記空気極および燃料極の外側にそれぞれセパレータを積層させた構造を有している。この固体電解質型燃料電池は、一般に800～1000℃で作動するが、近年、作動温度が600～800℃の低温タイプのものが提案されている。

【0003】

前記低温タイプの固体電解質型燃料電池に組込まれる固体電解質の一つとして、ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を用いることが知られており、このランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ （式中、 $A=\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ の1種または2種以上； $X=0.05\sim0.3$ ； $Y=0\sim0.29$ ； $Z=0.01\sim0.3$ ； $Y+Z=0.025\sim0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体であることが知られている（特許文献1参照）。

また、前記燃料極としては、B（ただし、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上）をBドーピングしたセリアとニッケルからなる焼結体を用いることが知られており、このBドーピングしたセリアは、一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0<m\leq0.4$ ）で表されること、およびBドーピングしたセリアとニッケルからなる焼結体は、多孔質な骨格構造を有するニッケルの表面にBドーピングした大径セリア粒が、図3に示されるように、前記多孔質な骨格構造のニッケル表面を取り囲むようにネットワーク構造を形成してニッケル表面に焼着していることが知られている（特許文献2参照）。

さらに、前記燃料極の構造として、一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0<m\leq0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体のニッケルの含有組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有するもの、あるいは、ニッケル含有比率の異なった複数の層からなり、このニッケル含有比率の異なった複数の層は最内層から最外層に向ってニッケル含有比率が連続的または断続的に漸増するように積層されている構造を有するものなどがあることは知られている。

【特許文献1】特開平11-335164号公報

【特許文献2】特開平11-297333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記固体電解質型燃料電池は、小型化が求められると同時に高出力化が求められているが、従来のBドーピングしたセリアとニッケルを含む焼結体を燃料極とした発電セルを組込んだ固体電解質型燃料電池は十分な特性が得られず、そのため、固体電解質型燃料電池の小型化および高出力化の妨げとなっていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、高出力の固体電解質型燃料電池を得るべく研究を行った。その結果、

(イ) ランタンガレード系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、前記燃料極として、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、図1に示されるように、多孔質な骨格構造のニッケル表面に一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0 < m \leq 0.4$ ）で表される平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、大径セリア粒という）が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0 < m \leq 0.4$ ）で表される平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、小径セリア粒という）が独立して焼着しており、かつニッケルの含有組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する燃料極の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、燃料極の最外表面のニッケル比率は $40 \sim 99$ 体積%である燃料極を採用することにより発電出力を一層高めることができる、

(ロ) ランタンガレード系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、前記燃料極として、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、図1に示されるように、多孔質な骨格構造のニッケル表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、少なくともニッケル比率： $0.1 \sim 20$ 体積%の固体電解質と接する最内層と、ニッケル比率： $40 \sim 99$ 体積%の固体電解質と離れて最内層に積層された最外層とからなる燃料極を採用することにより発電出力を一層高めることができる、

(ハ) 前記(ロ)記載のニッケル配合比率の異なった前記最内層と最外層の間に1層または2層以上の中間層が形成されており、前記最内層のニッケル比率は $0.1 \sim 20$ 体積%の範囲内にあり、前記最外層のニッケル比率は $40 \sim 99$ 体積%の範囲内にあり、前記最内層と最外層の間に形成された1層または2層以上の中間層は、最内層から最外層に向けてニッケル含有比率が連続的または断続的に漸増するように積層されている燃料極を採用することにより発電出力をさらに一層高めることができる、

(ニ) 前記最内層の厚さは成形可能な限り薄いことが好ましく、前記最内層の厚さは $0.5 \sim 5 \mu m$ の範囲内にあり、前記最外層の厚さは $10 \sim 50 \mu m$ の範囲内にあいることが一層好ましい、という研究結果が得られたのである。

#### 【0006】

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(1) ランタンガレード系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 $m$ は $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、大径セリア粒という）が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、小径セリア粒という）が独立して焼着しており、かつニッケルの含有組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する焼結体の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、固体電解質から最も離れた焼結体の最外表面のニッケル比率が $40 \sim 99$ 体積%である固体電解質型燃料電池用発電セル、

(2) ランタンガレード系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型

燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル含有比率の異なった複数の層からなり、このニッケル含有比率の異なった複数の層は、固体電解質と接しかつニッケル比率：0.1～20体積%の最内層および固体電解質から離れて最内層に積層されたニッケル比率：40～99体積%の最外層からなる固体電解質型燃料電池用発電セル、

(3) ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル含有比率の異なった複数の層からなり、前記ニッケル配合比率の異なった複数の層は、固体電解質と接しかつニッケル比率：0.1～20体積%の最内層、固体電解質から最も離れて積層されたニッケル比率：40～99体積%の最外層および前記最内層と最外層の間に形成された1層または2層以上の中間層からなり、前記1層または2層以上の中間層は最内層から最も離れて積層された最外層に向ってはニッケル含有比率が連続的または断続的に漸増するように積層されている固体電解質型燃料電池用発電セル、

(4) 前記最内層の厚さは0.5～5 $\mu m$ の範囲内にあり、前記最外層の厚さは10～50 $\mu m$ の範囲内にあいる前記(2)または(3)記載の固体電解質型燃料電池用発電セル、

(5) 前記ランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yAzO_3$ （式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $X=0.05\sim0.3$ ； $Y=0\sim0.29$ ； $Z=0.01\sim0.3$ ； $Y+Z=0.025\sim0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体である前記(1)、

(2)、(3)または(4)記載の固体電解質型燃料電池用発電セル、

(6) 前記(1)、(2)、(3)、(4)または(5)記載の固体電解質型燃料電池用発電セルを組み込んだ固体電解質型燃料電池、に特徴を有するものである。

#### 【0007】

図1は、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極の組織構造を模型的に描いたものである。図1に示されるように、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極はBドーピングしたセリアからなる大径セリア粒が前記多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着しており、この燃料極を組み込んだ発電セルを採用することにより固体電解質型燃料電池の特性を高めることができる。

その理由として、以下に示される理由が考えられる。すなわち、図1に示されるようなBドーピングしたセリアからなる大径セリア粒が前記多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着している燃料極を発電セルの燃料極として採用すると、固体電解質型燃料電池の作動時は燃料極のニッケルは局所的に発熱量が大きいので熱膨張し、一方、セリアの価数が+3価から+4価になって体積が収縮するものの、図1のようなミクロ組織では、Bドーピングしたセリアがほとんどネットワークを形成していないので、膨張率差の影響がほとんど現れず、Bドーピングしたセリアとニッケルの剥離が生じない。

さらに図1のようなミクロ組織では、前記独立して焼着している大径セリア粒の他に微細なBドーピングしたセリアからなる小径セリア粒が大径セリアと大径セリアの隙間のニッケル表面に焼着しており、この微細な小径セリア粒がニッケルの膨張に伴って発生するニッケル金属の露出面積を減少させ、発電セルの特性を1層向上させる。

これに対して、図3に示される従来の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極は、セリアがネットワークを組んで連結しているので膨張率差の影響が大きく受けやすく

、セリア引っ張り応力を受けて内部歪を内蔵し、またセリアとニッケルが剥離してしまう結果、所望の固体電解質型燃料電池の特性が得られなくなる。

#### 【0008】

さらに、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルに形成される燃料極において、最内表面または最内層のニッケル比率を0.1～20体積%としたのは、最内表面または最内層のニッケル比率が0.1体積%未満であると骨格となるニッケルが少なすぎて十分な強度が得られないからであり、一方、最内表面または最内層のニッケル比率が20体積%を越えると、ニッケルが多すぎて燃料極としての特性が大幅に低下するので好ましくないからである。

さらに、固体電解質から最も離れた最外表面および最外層のニッケル比率を40～99体積%としたのは、ニッケル比率が40体積%未満では燃料極としての十分な強度が得られないからであり、一方、99体積%を越えると、十分な強度が得られるものの、燃料極としての特性が大幅に低下するので好ましくないからである。

また、この発明の前記(2)および(3)に記載の固体電解質型燃料電池用発電セルに形成される燃料極において、たは最内層の厚さを0.5～5 $\mu$ mに限定したのは、最内層の厚さは薄いほど好ましいが、低コストで最内層を形成するには厚さ:0.5 $\mu$ mが限度であって、一層薄くするにはコストがかかりすぎるからであり、一方、5 $\mu$ mよりも厚い最内層では厚すぎて燃料極としての特性が低下するようになるので好ましくないからである。

さらに、固体電解質から最も離れた最外層の厚さを10～50 $\mu$ mに限定したのは、厚さが10 $\mu$ m未満ではNiの表面積が少なく、十分な有効電極反応面積が得られないので好ましくなく、一方、最外層の厚さが50 $\mu$ mを越えるとNiの膨張によりセル全体に応力が発生しかつ燃料ガスの電極内での拡散抵抗が増大するようになるので好ましくないからである。

この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルは、一般式: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{AzO}_3$  (式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上;  $X=0.05\sim0.3$ ;  $Y=0\sim0.29$ ;  $Z=0.01\sim0.3$ ;  $Y+Z=0.025\sim0.3$ ) で表されるランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、また一般式: $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ 、(式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0<m\leq 0.4$ ) で表されるBドーピングしたセリアとニッケルを含み、ネットワークを組んでいる多孔質なニッケル骨格構造の表面に前記Bドーピングしたセリア粒が多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着している燃料極としてこれらを組み合わせたこともこの発明の特徴の一つである。Bドーピングしたセリアはランタンガレート系固体電解質と相性が良く、1350℃以下の条件でランタンガレート系固体電解質に焼き付けると、燃料極として有効に作用し、高特性を有する固体電解質型燃料電池用発電セルを製造することができる。

#### 【0009】

この発明の燃料極およびこの燃料極を有する固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着しているBドーピングしたセリアからなる大径セリア粒の平均粒径を0.2～0.6 $\mu$ mに限定したのは、従来から知られているBドーピングしたセリアの粒径は0.1～2 $\mu$ mの範囲内にあり、この発明の大径セリア粒の粒径も従来の粒径の範囲内に含まれるので特に説明する必要はないが、この発明の燃料極を構成する大径セリア粒の粒径は従来の粒径に比べて一層微細な0.2～0.6 $\mu$ mの範囲内に最大ピークを有する粒度分布を示し、さらに前記大径セリア粒がニッケル表面に独立して焼着していることが大きな特徴である。さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間にさらにニッケル表面に独立しての平均粒径:0.01～0.09 $\mu$ mの前記小径セリア粒が焼着していることである。小径セリア粒の平均粒径を0.01～0.09 $\mu$ mに定めたのは、小径セリア粒の平均粒径が0.01 $\mu$ m未満となるような独立した小径セリア粒を形成することは困難である理由によるものであり、一方、0.09 $\mu$ mを越えると、前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に独立して焼着することが困難となり、所望の効果が得られないからである。

BEST AVAILABLE COPY



## 【発明の効果】

## 【0010】

この発明の燃料極を設けてなる発電セルを組み込んだ固体酸化物型燃料電池は、固体酸化物形燃料電池の低温作動化に適用でき、さらに燃料電池発電モジュールのコンパクト化、高効率化が可能となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

## 実施例 1

## ＜発電セルの製造＞

ランタンガレート系固体電解質原料粉末を製造：

酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム、マグネシア、酸化コバルトのそれぞれ試薬級の粉体を用意し、 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_3$  で示される組成となるよう秤量し、ボールミル混合の後、空气中、1350℃に3時間加熱保持し、得られた塊状焼結体をハンマーミルで粗粉碎の後、ボールミルで微粉碎して、平均粒径1.3μmのランタンガレート系固体電解質原料粉末を製造した。

## 【0012】

サマリウムをドーブしたセリアの超微粉を含むエタノール溶液の製造：

次に、0.5mol/Lの硝酸セリウム水溶液8部と0.5mol/Lの硝酸サマリウム水溶液2部の混合水溶液に1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、酸化セリウムと酸化サマリウムを共沈させた。次いで、生成した粉末を遠心分離機を用いて沈降させ、上澄みを捨て、蒸留水を加えて攪拌・洗浄し、遠心分離機を用いて再度沈降させ、この操作を6回繰り返して洗浄した。次いで、遠心分離機で沈降させ、エタノールを加えて攪拌し、遠心分離機を用いて再度沈降させ、この操作を3回繰り返して溶液を水からエタノールに置換し、サマリウムをドーブしたセリア（以下、SDCという）の超微粉を含むエタノール溶液を作製した。得られたSDCの超微粉を含むエタノール溶液の一部を取りだし、セリアの超微粉の粒径をレーザー回折法で測定したところ、平均粒径0.04μmであった。

## 【0013】

サマリウムをドーブしたセリア粉の製造：

0.5mol/Lの硝酸セリウム水溶液8部と0.5mol/Lの硝酸サマリウム水溶液2部の混合水溶液に1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、酸化セリウムと酸化サマリウムを共沈させ、ろ過した後、純水での攪拌洗浄とろ過を6回繰り返して水洗し、酸化セリウムと酸化サマリウムの共沈粉を製造し、これを空气中、1000℃に3時間加熱保持して、 $(Ce_{0.8}Sm_{0.2})O_2$ の組成を有する平均粒径約0.8μmのSDC粉を製造した。

## 【0014】

酸化ニッケル粉の製造：

1mol/Lの硝酸ニッケル水溶液に1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、水酸化ニッケルを沈殿させ、ろ過した後、純水での攪拌洗浄とろ過を6回繰り返して水洗し、これを空气中、900℃に3時間加熱保持して、平均粒径1.1μmの酸化ニッケル粉を製造した。

## 【0015】

サマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉末の製造：

酸化サマリウム、炭酸ストロンチウム、酸化コバルトのそれぞれ試薬級の粉体を用意し、 $(Sm_{0.5}Sr_{0.5})CoO_3$ で示される組成となるよう秤量し、ボールミル混合の後、空气中、1000℃に3時間加熱保持し、得られた粉体をボールミルで微粉碎して、平均粒径1.1μmのサマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉末を製造した。

## 【0016】

ランタンガレート系固体電解質の製造：

前記ランタンガレート系固体電解質原料粉末をトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニ

ルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、ドクターブレード法で薄板状に成形し、円形に切りだした後、空气中1450℃に4時間加熱保持して焼結し、厚さ200 $\mu$ m、直径120mmの円板状のランタンガレート系固体電解質を製造した。

#### 【0017】

燃料極の成形・焼き付け:

前記酸化ニッケル粉と前記SDC粉を10:90の体積比率で混合し、トルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーをスクリーン印刷法で、前記ランタンガレート系固体電解質の一方の面に、平均厚さ: 1 $\mu$ mになるようにスラリーを塗布し、乾燥することにより第1グリーン層を成形した。

さらに、前記酸化ニッケル粉と前記SDCの超微粉を含むエタノール溶液を酸化ニッケルとSDCが体積比率で60:40になるように混合し、さらにトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーを前記乾燥した第1グリーン層の上にスクリーン印刷法で厚さ: 30 $\mu$ mとなるようにスラリー層を形成し、乾燥して第2グリーン層を形成した。

次いで、このランタンガレート系固体電解質の一方の面に第1グリーン層および第2グリーン層からなる複数のグリーン層を形成したものを空气中、1250℃に3時間加熱保持することによりランタンガレート系固体電解質の一方の面に図4に示される燃料極最内層および燃料極最外層からなる燃料極を焼付け形成した。

#### 【0018】

空気極の成形・焼き付け:

前記サマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉をトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーを作製し、このスラリーをランタンガレート系固体電解質の他方の面にスクリーン印刷法により厚さ: 30 $\mu$ mになるように成形し乾燥したのち、空气中、1100℃に5時間加熱保持して、図4に示される空気極を成形・焼きつけた。

#### 【0019】

このようにして、図4に示される固体電解質、燃料極および空気極からなる本発明固体電解質型燃料電池用発電セル（以下、本発明発電セルと言う）1を製造し、得られた本発明発電セル1の燃料極の上に厚さ1mmの多孔質ニッケルからなる燃料極集電体を積層し、一方、本発明発電セルの空気極の上に厚さ1.2mmの多孔質銀からなる空気極集電体を積層し、さらに前記燃料極集電体および空気極集電体の上にセパレータを積層することにより図6に示される構造の本発明固体電解質型燃料電池1を作製した。

#### 【0020】

さらに比較のために、下記に示される方法で従来固体電解質型燃料電池を作製した。まず、1N-硝酸ニッケル水溶液、1N-硝酸セリウム水溶液を1N-硝酸サマリウム水溶液をそれぞれ用意し、NiOと(Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>が体積比率で60:40のになるように秤量し、混合して、霧化器で溶液を霧化し、空気をキャリアガスとして縦型管状炉に導入、1000℃に加熱して、NiOと(Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>が体積比率で60:40となる酸化物複合粉末を得た。この酸化物複合粉末を用いてスラリーを作製し、このスラリーを用いて実施例で作製したランタンガレート系固体電解質の一方の面に塗布し焼結して燃料極を形成し、さらに空気極を形成して発電セルを製造した。この発電セルに形成された燃料極は、図3に示されるように、SDCが多孔質な骨格構造のニッケル表面を取り囲むネットワーク構造を有していた。この発電セルの片面に燃料極集電体を積層しさらにその上にセパレータを積層し、一方、従来の発電セルの他方の片面に空気極集電体を積層しさらにセパレータを積層することにより図6に示される構造の従来固体電解質型燃料電池を作製した。

#### 【0021】

このようにして得られた本発明固体電解質型燃料電池1および従来固体電解質型燃料電池

を用いて、次の条件で発電試験を実施した。

＜発電試験＞

温度：750℃、

燃料ガス：水素、

燃料ガス流量：1.02L/min (=9 c c /nin/cm<sup>2</sup>)、

酸化剤ガス：空気、

酸化剤ガス流量：5.1L/min (=45 c c /nin/cm<sup>2</sup>)、

の発電条件で発電させ、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度および発電効率を測定し、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

種別	開回路電圧 (V)	燃料利用率 (%)	セル電圧 (V)	出力 (W)	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	発電効率 LHV (%)
本発明固体電解質型 燃料電池 1	1.015	80	0.624	73.1	0.646	40.0
従来固体電解質型燃 料電池	0.90	70	0.472	54.3	0.480	30.2

【 0 0 2 3 】

表 1 に示される結果から、本発明固体電解質型燃料電池 1 と従来固体電解質型燃料電池と

出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 7 6 5 4

BEST AVAILABLE COPY

は、燃料極の構成が相違するのみで、その他の構成は同じであるが、本発明固体電解質型燃料電池 1 は従来固体電解質型燃料電池と比べて、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度、および発電効率がいずれも優れた値を示すことがわかる。

#### 【0024】

##### 実施例 2

実施例 1 で用意した前記酸化ニッケル粉と前記 SDC 粉を 10 : 90 の体積比率で混合し、トルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーをスクリーン印刷法で、前記ランタンガレート系固体電解質の一方の面に、平均厚さ：1  $\mu\text{m}$  になるようにスラリーを塗布し、乾燥することにより第 1 グリーン層を成形した。

さらに、前記酸化ニッケル粉と前記 SDC の超微粉を含むエタノール溶液を酸化ニッケルと SDC が体積比率で 35 : 65 になるように混合し、さらにトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーを前記乾燥した第 1 グリーン層の上にスクリーン印刷法で厚さ：1  $\mu\text{m}$  となるようにスラリー層を形成し、乾燥して中間グリーン層を形成した。

さらに、前記酸化ニッケル粉と前記 SDC の超微粉を含むエタノール溶液を酸化ニッケルと SDC が体積比率で 60 : 40 になるように混合し、さらにトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーを前記乾燥した前記中間グリーン層の上にスクリーン印刷法で厚さ：20  $\mu\text{m}$  となるようにスラリー層を形成し、乾燥して第 2 グリーン層を形成した。

次いで、このランタンガレート系固体電解質の一方の面に第 1 グリーン層、中間グリーン層および第 2 グリーン層からなる複数のグリーン層を形成したものを空气中、1250℃に 3 時間加熱保持することによりランタンガレート系固体電解質の一方の面に燃料極最内層、燃料極中間層および燃料極最外層からなる図 5 に示される燃料極を焼付け形成した。

#### 【0025】

このようにして燃料極を焼付け形成する以外は、実施例 1 と全く同様にして固体電解質および空気極を焼付け形成し、固体電解質、燃料極および空気極からなる本発明発電セル 2 を製造し、得られた本発明発電セル 2 の燃料極の上に厚さ 1mm の多孔質ニッケルからなる燃料極集電体を積層し、一方、本発明発電セル 2 の空気極の上に厚さ 1.2mm の多孔質銀からなる空気極集電体を積層し、さらに前記燃料極集電体および空気極集電体の上にセパレータを積層することにより本発明固体電解質型燃料電池 2 を作製した。

#### 【0026】

このようにして得られた本発明固体電解質型燃料電池 2 を用いて、次の条件の発電試験を実施した。

##### <発電試験>

温度：750℃、

燃料ガス：水素、

燃料ガス流量：1.02L/min (=9 cc/nin/cm<sup>2</sup>)、

酸化剤ガス：空気、

酸化剤ガス流量：5.1L/min (=45 cc/nin/cm<sup>2</sup>)、

の発電条件で発電させ、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度および発電効率を測定し、その結果を表 2 に示した。

#### 【0027】

【表 2】

種類	本発明固体電解質型 燃料電池2	開回路電圧 (V)	1.010	燃料利用率 (%)	80	セル電圧 (V)	0.620	出力 (W)	76.2	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	0.645	発電効率 LHV (%)	40
----	--------------------	--------------	-------	--------------	----	-------------	-------	-----------	------	------------------------------	-------	--------------------	----

## 【0028】

表2に示される本発明固体電解質型燃料電池2と表1の従来固体電解質型燃料電池とは、燃料極の構成が相違するのみで、その他の構成は同じであるが、本発明固体電解質型燃料電池2は従来固体電解質型燃料電池と比べて、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度、および発電効率がいずれも優れた値を示すことがわかる。

## 【0029】

なお、実施例2において本発明発電セル2の燃料極に形成された中間層は1層であるが、この中間層を2層以上の複数層とし、最内層から最外層に向ってニッケル含有比率が連続的または断続的に漸増するように積層させることにより燃料極を作製することもでき、また中間層をさらに多数層とすることにより、ニッケルの含有組成が最内表面から最外表面に向って厚さ方向にニッケル含有比率が大きくなる傾斜組成を有する前記(1)記載の燃料極を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

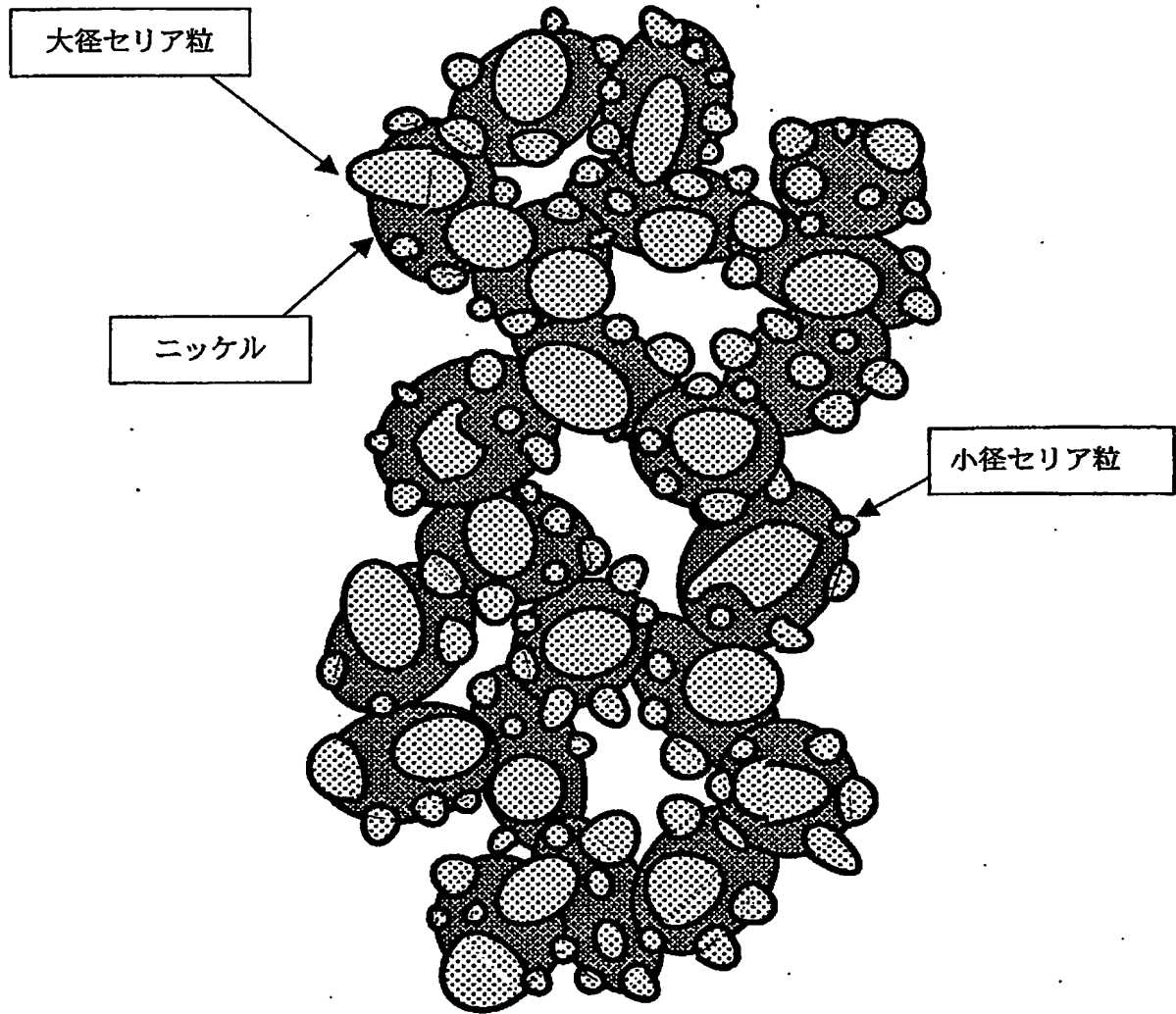
【 0 0 3 0 】

- 【図 1】 この発明の燃料極の組織を示す説明図である。
- 【図 2】 この発明の燃料極の走査型電子顕微鏡組織写真である。
- 【図 3】 従来の燃料極の組織を示す説明図である。
- 【図 4】 固体電解質型燃料電池のこの発明の発電セルの説明図である。
- 【図 5】 固体電解質型燃料電池のこの発明の発電セルの説明図である。
- 【図 6】 固体電解質型燃料電池の説明図である。

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】図面

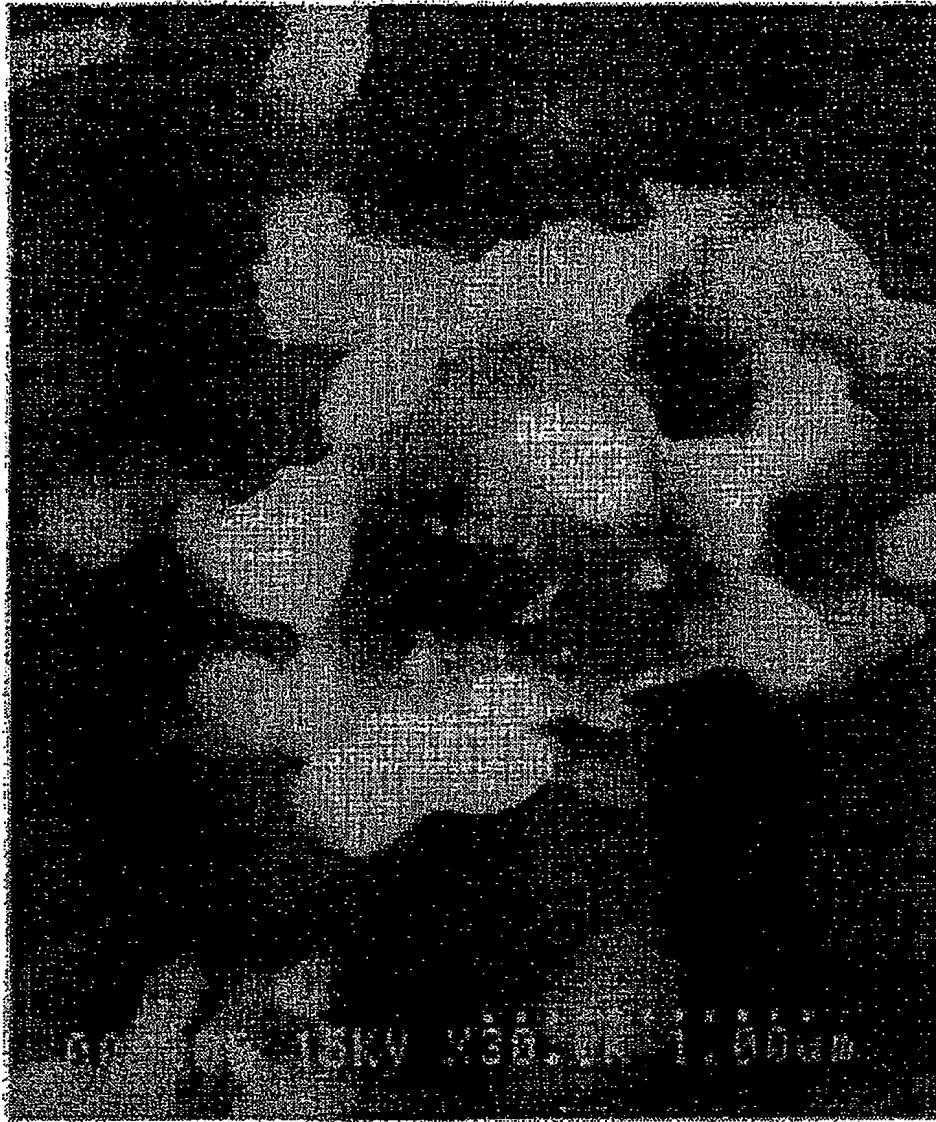
【図 1】



DECI AVAILABLE

【図 2】

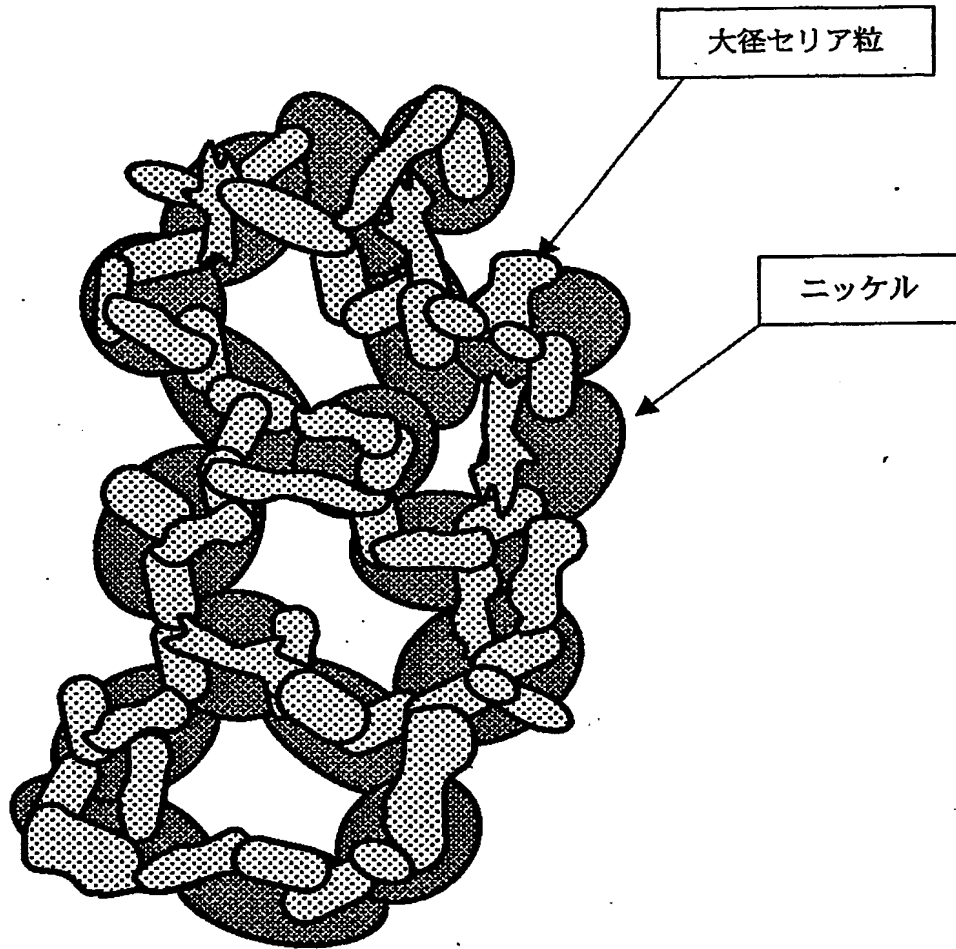
BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY

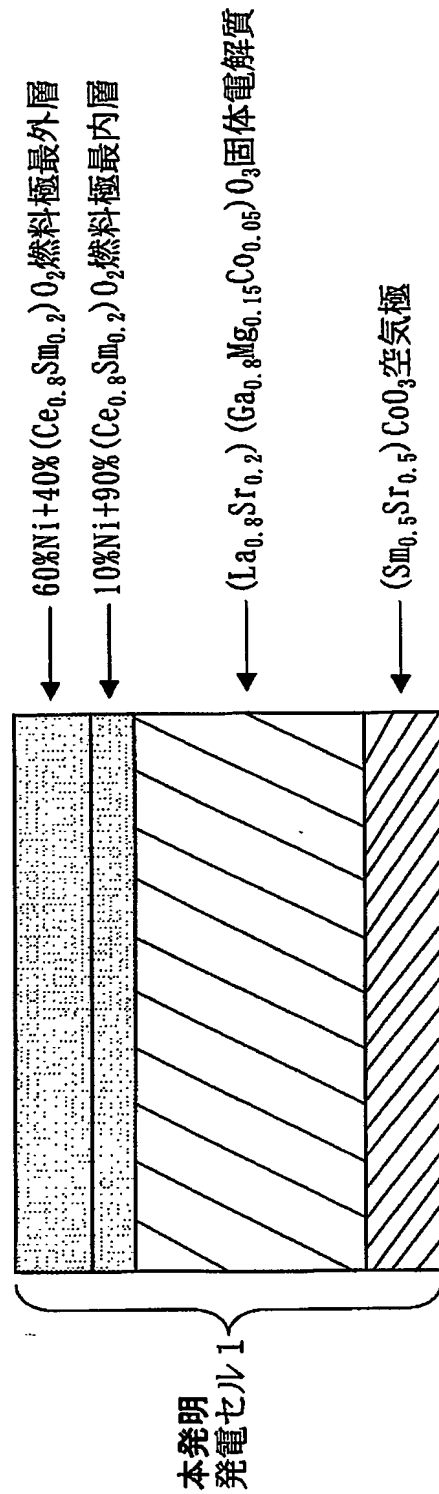


【図 3】



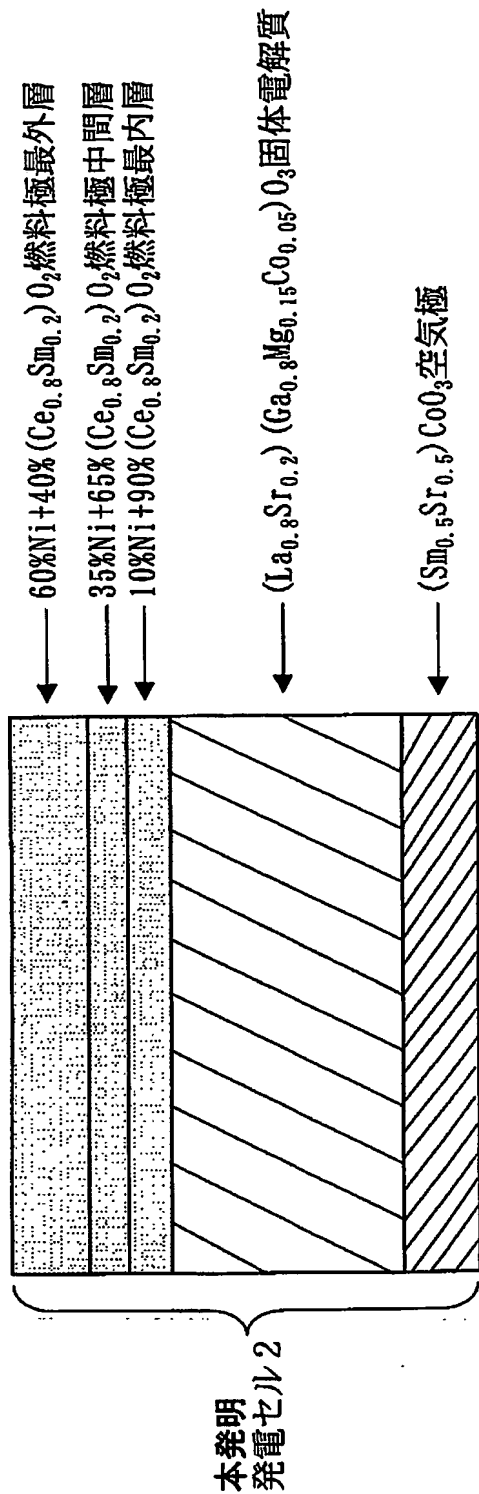
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



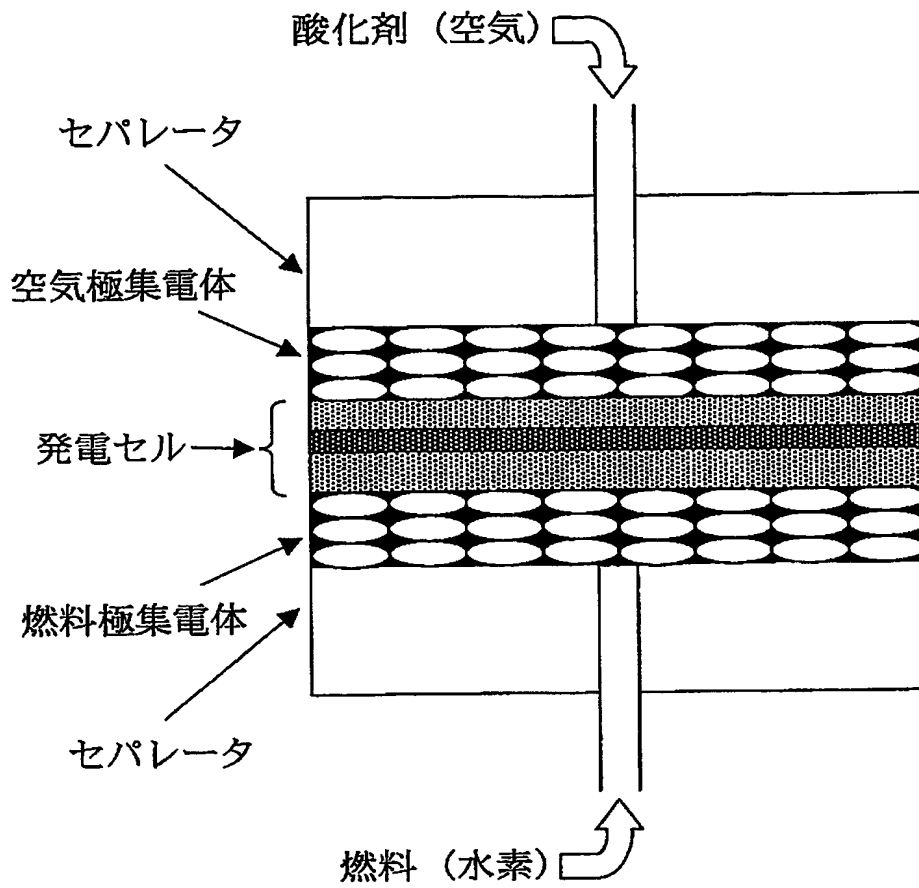
BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



BEST AVAILABLE COPY

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 固体電解質としてランタンガレート系電解質を用いた固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極を提供する。

【解決手段】 多孔質な骨格構造を有するニッケルの表面にドーブされたセリアからなる平均粒径：0. 2 ～ 0. 6  $\mu\text{m}$ の大径セリア粒が独立して焼着しており、さらに大径セリア粒と大径セリア粒の間に平均粒径：0. 0 1 ～ 0. 0 9  $\mu\text{m}$ の小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層の中で最内層はニッケル比率：0. 1 ～ 2 0 体積%、厚さ：0. 5 ～ 1. 5  $\mu\text{m}$ を有し、最外層はニッケル比率：4 0 ～ 9 9 体積%、厚さ：1 0 ～ 5 0  $\mu\text{m}$ を有し、固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されている。

【選択図】 図 1

NOT AVAILABLE COPY

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 6 9 5 3 2
受付番号	5 0 4 0 0 9 5 6 8 9 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 6 月 1 1 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】 平成 16 年 6 月 8 日

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】 100076679

【住所又は居所】 東京都千代田区内神田 1 丁目 1 1 番 4 号 藤吉ビル 4 階

【氏名又は名称】 富田 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094824

【住所又は居所】 東京都千代田区内神田 1 丁目 1 1 番 4 号 藤吉ビル 4 階

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

特願 2 0 0 4 - 1 6 9 5 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

氏 名

三菱マテリアル株式会社

BEST AVAILABLE COPY